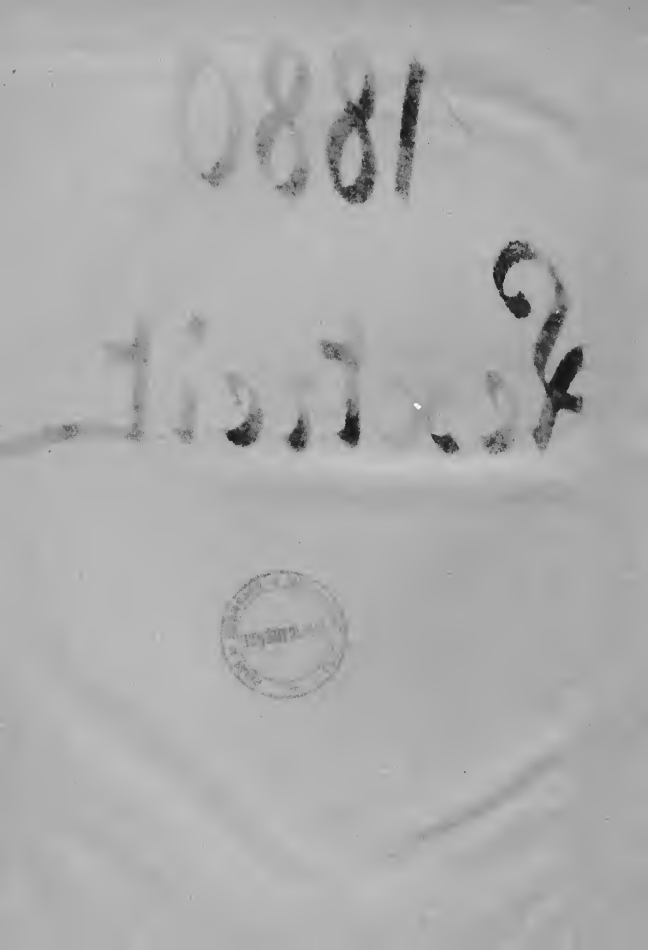
Monsieur Bouchardat

1880

Lextreit





DES

SULFOCYANURES MÉTALLIQUES

ET DE

LEURS APPLICATIONS A L'ANALYSE.

THÈSE

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DES

SULFOCYANURES MÉTALLIQUES

ET DE

LEURS APPLICATIONS A L'ANALYSE.

THÈSE

PRÉSENTEE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,

Le 29 Décembre 1880

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

Marius-Auguste LEXTREIT

PHARMACIEN EN CHEF DE L'HÔPITAL SAINT-ANTOINE,
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES PHYSIQUES,
PRÉPARATEUR ET LAURÉAT DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,
(Médaille d'or 1868).
LAURÉAT DES HÔPITAUX DE PARIS,
(Mention 1869. — Accessit 1870).
Né le 29 Septembre 1839, à Aubenas (Ardèche).



PARIS

F. PICHON ET A. COTILLON, IMPRIMEURS,
Libraires du Conseil d'Etat,
24, RUE SOUFFLOT, ET 37, RUE DES FEUILLANTINES.

1880

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS

MM. Chatin, Directeur.
Bussy, Directeur honoraire.

ADMINISTRATEURS :

MM. Chatin, Directeur.
Milne-Edwards, Professeur.
Jungfleisch, Professeur.

PROFESSEURS.....	MM. Chatin.........	Botanique.
	Milne-Edwards.	Zoologie.
	Planchon.......	Histoire naturelle des médicaments.
	Bouis...........	Toxicologie.
	Baudrimont.....	Pharmac. chimique.
	Riche...........	Chimie inorganique.
	Le Roux........	Physique.
	Jungfleisch.....	Chimie organique.
	Bourgoin........	Pharm. galénique.

COURS COMPLÉMENTAIRES :

MM. X..., Chimie analytique.
Bouchardat, Hydrologie et Minéralogie.
Marchand, Cryptogamie.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. Berthelot.

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

MM. G. Bouchardat.
J. Chatin.
Beauregard.

MM. Chastaing.
Prunier.
Quesneville.

M. Chapelle, *Secrétaire.*

A LA MÉMOIRE

DE MON PÈRE ET DE MA MÈRE

A LA MÉMOIRE DE MONSIEUR PERSONNE

Témoignage des regrets de son élève.

A MONSIEUR LUTZ

PHARMACIEN EN CHEF DE L'HÔPITAL SAINT-LOUIS,

Témoignage de reconnaissance.

A MONSIEUR LE DOCTEUR ALPH. GUERIN

CHIRURGIEN DES HÔPITAUX DE PARIS.

PRÉPARATIONS :

1. — Acide nitrique.
2. — Émétique.
3. — Tartrate ferrico-potassique.
4. — Éther acétiqne.
5. — Bi-iodure de mercure.
6. — Sirop de Capillaire.
7. — Extrait de genièvre.
8. — Tablettes de cachou et magnésie.
9. — Pommade citrine.
10. — Emplâtre vésicatoire.

DES

SULFOCYANURES MÉTALLIQUES

ET DE

LEURS APPLICATIONS A L'ANALYSE

La véritable nature des composés sulfocyanhydriques est demeurée longtemps inconnue. Vers la fin du siècle dernier, on avait observé plusieurs fois que les eaux dont on s'était servi pour laver des charbons provenant de matières animales, jouissaient de la propriété de se colorer en rouge au contact des sels de peroxide de fer. Quelques années plus tard, Bucholz et Prink constatèrent un phénomène analogue non plus sur du charbon mais sur des cyanures ; mais c'est Porret (1808) qui, le premier, fixa et détermina les conditions et les causes de cette formation, en l'obtenant au moyen du bleu de Prusse et des sulfures alcalins. Plus tard, le même chimiste isola l'acide sulfocyanhydrique, établit sa composition élémentaire et démontra qu'il était formé de carbone, d'azote et de soufre (1814). Berzélius fixa sa for-

mule (1820). Les travaux de Wœhler et de Liebig achevèrent de confirmer les travaux de leurs devanciers.

Pendant longtemps on admit dans les composés sulfocyanhydriques l'existence d'un radical composé, le sulfocyanogène ou rhodanogène ; ainsi on lit dans H. Rose (édition française originale) : « L'a-« cide rhodanhydrique peut être considéré comme « une combinaison hydrogénée d'un radical com-« posé, qui est formé de trois éléments, soufre, « carbone et nitrogène, et qui n'a pas encore pu « être isolé ; » et M. Em. Reynolds, en 1867, donnait la description d'un isomère du sulfocyanogène, qu'il avait obtenu en soumettant à la distillation sèche le sulfocyanure ammonique et qui a pour formule C^2AzS^2 : il était cristallisable et se combinait directement avec le bichlorure de platine et l'azotate d'argent. Mais ces données, qui sont en opposition avec les résultats de Liebig, n'ont pas été confirmées depuis.

Aujourd'hui cette opinion est abandonnée : « Toutes les réactions des sulfocyanures, dit Gérhardt, sont d'accord pour prouver que l'acide sulfocyanhydrique est aux composés cyaniques ce que le mercaptan est aux composés éthyliques ; » et, en effet, son tort le plus grave est de méconnaître la grande analogie de ces composés avec les cyanates : c'est pourquoi nous pouvons admettre qu'ils renferment le même radical composé, le cyanogène.

Origines. — La formation de l'acide sulfocyanhydrique ou de ses sels a lieu dans un grand nombre de circonstances : par la calcination du cyanure de potassium, du ferrocyanure de potassium et d'autres cyanures avec du soufre, par l'ébullition d'une solution de cyanure de potassium avec du soufre, par la calcination du charbon azoté avec du sulfate de potasse ou avec un mélange de carbonate de potasse et de soufre; par l'action du gaz cyanogène sur le sulfure et le bisulfure de potassium à une température élevée ; par la réaction de certains cyanures et polysulfures, comme le cyanure de mercure et le bisulfure de potassium, mélangés en dissolution aqueuse. Une semblable réaction s'effectue lorsqu'on mélange de l'acide cyanhydrique avec de l'ammoniaque, des fleurs de soufre et un peu de sulfhydrate d'ammoniaque ; car celui-ci dissout le soufre pour former un polysulfure qui cède ensuite son soufre à l'acide cyanhydrique.

Lorsqu'on calcine des matières animales avec de l'acide sulfurique concentré, le résidu dégage par une plus forte chaleur, entre autres produits, du sulfocyanhydrate d'ammoniaque ; ici le carbone et l'azoté sont fournis par la matière organique, et le soufre par l'acide sulfurique.

L'hydrogène sulfuré, en agissant sur le fulminate de cuivre ammoniacal, produit outre de l'urée, de l'acide sulfocyanhydrique.

Dans la nature cet acide se trouve à l'état d'éther dans les essences de plusieurs crucifères, notamment dans l'essence de moutarde.

Enfin Gmelin a reconnu la présence d'une très petite quantité de sulfocyanure de potassium dans la salive de l'homme et du mouton.

Acide sulfocyanhydrique : (C^2AzHS^2). — Cet acide était autrefois considéré comme un hydracide dont le radical était le sulfocyanogène. Aujourd'hui les opinions ont bien changé au sujet de sa constitution; ce dernier point n'est pas, il est vrai, complètement élucidé; néanmoins on est généralement d'accord pour admettre qu'entre ce corps et l'acide cyanique il existe les mêmes rapports qu'entre le sulfure de carbone et l'acide carbonique, entre les oxides et les sulfures correspondants.

Si cette opinion est fondée, il est permis de supposer, *à priori*, que l'analogie ne s'arrêtera pas là et qu'elle se manifestera autrement que par un simple rapport de formules. Or, on conçoit l'existence de deux acides cyaniques : l'un l'acide cyanique vrai, non isolé, dans lequel le groupement C^2Az ne se détruirait pas, mais se comporterait comme un radical simple : on peut le représenter par la formule (C^2AzHO^2) ; l'autre, l'acide connu, qui est le carbimide et auquel on attribue la formule (C^2O^2HAz.)

Des observations de même nature peuvent être

faites pour l'acide sulfocyanhydrique. En effet, bien que sa constitution ne soit pas connue avec certitude, plusieurs chimistes admettent l'existence de deux acides sulfocyanhydriques isomèses : l'un ayant pour formule (C^2AzHS^2), qui serait le véritable acide, correspondant à l'acide cyanique vrai ; l'autre, ayant pour formule (C^2S^2HAz), qui est la sulfocarbimide, correspondant à la carbimide.

Mais de même qu'on ne connaît qu'un seul acide cyanique, on ne connaît aussi qu'un seul acide sulfocyanhydrique; et encore est-on indécis s'il correspond ou non à l'acide cyanique connu ou carbimide, car si certaines de ses réactions tendent à le faire considérer comme le vrai acide sulfocyanhydrique, d'autres réactions (et celles-là très nombreuses) semblent, d'autre part, démontrer que sa nature est bien celle de la sulfocarbimide, ce qui a fait supposer que ce même corps peut éprouver une transposition des molécules qui détermine les réactions tantôt dans un sens et tantôt dans l'autre, selon les circonstances dans lesquelles il est placé (Glutz).

On sait que l'acide cyanique a une grande tendance à se polymériser : l'acide dicyanique et l'acide tricyanique en sont des exemples bien connus. On n'a pas jusqu'à présent préparé l'acide trisulfocyanhydrique ; mais on connaît l'acide disulfocyanhydrique, correspondant à l'acide dicyanique.

L'acide persulfocyanhydrique et le pseudosulfocyanogène représentent encore des dérivés polymériques de l'acide sulfocyanhydrique : ils n'ont pas, il est vrai, leurs correspondants parmi les corps engendrés par la condensation de l'acide cyanique : mais ils montrent, du moins, que l'acide sulfocyanhydrique est doué à un haut degré de la propriété de se polymériser.

Ces rapports et bien d'autres entre les deux acides ont fait considérer l'acide sulfocyanhydrique comme de l'acide cyanique dans lequel l'oxigène serait remplacé par du soufre : de là le nom d'acide sulfocyanique qu'on lui donne souvent.

Préparation. — L'acide sulfocyanhydrique se forme toutes les fois que l'acide cyanhydrique et l'hydrogène sulfuré se trouvent mélangés dans la même solution : c'est ce qui explique sa présence comme impureté dans l'acide cyanhydrique préparé par la méthode de Vauquelin : l'hydrogène sulfuré s'oxidant aux dépens de l'air, son soufre, à l'état naissant, se combine avec l'acide cyanhydrique.

Plusieurs modes de préparation ont été imaginés.

1° Ainsi on a proposé de traiter le sulfocyanure de potassium par l'acide sulfurique dilué et de distiller : le produit obtenu serait de l'acide sulfocyanhydrique aqueux.

Ce procédé est extrêmement défectueux : non-

seulement le rendement est très-faible, mais il est encore souillé par des produits de décomposition de l'acide sulfocyanhydrique, lesquels se sont formés sous la double influence de la chaleur et de l'acide sulfurique : parmi eux on observe principalement l'acide cyanhydrique, l'hydrogène sulfuré et le sulfure de carbone. La présence de l'hydrogène sulfuré et de l'acide cyanhydrique est due à une réaction inverse de celle que nous avons signalée plus haut. Quant au sulfure de carbone, il se forme, en même temps que de l'hydrogène sulfuré en vertu d'une autre réaction,

$$2(C^2AzHS^2)+2(H^2O^2) = C^2O^4+C^2S^4+2AzH^3.$$
$$C^2AzHS^2)+2(H^2O^2) = C^2O^4+AzH^4S^2.$$

La formation de l'acide cyanhydrique peut aussi être corrélative de celle de petites quantités d'acide persulfocyanhydrique :

$$3(C^2AzHS^2) = C^2AzH+C^2Az^2H^2S^6.$$

2° On a essayé de remédier aux inconvénients de ce procédé en substituant une solution alcoolique de sulfocyanure d'ammonium à la solution aqueuse de sulfocyanure de potassium. Le procédé n'est pas meilleur. L'acide obtenu renferme les mêmes impuretés, auxquelles se sont ajoutés de l'éther sulfcoyanhydrique et d'autres composés dus à la présence de l'alcool.

3° Le procédé le meilleur consiste à faire passer un courant de gaz sulfhydrique dans de l'eau

tenant en suspension du sulfocyanure d'argent ou de mercure.

Ici la décomposition du sel se fait à froid; de plus, elle est produite par un acide faible, on n'a donc pas à craindre les inconvénients qui rendent si défectueux les deux procédés qui viennent d'être mentionnés.

En outre, si l'eau au sein de laquelle on opère a été convenablement mesurée, on peut de la sorte avoir une solution de concentration donnée. Elle renferme de l'hydrogène sulfuré, mais il est très facile de s'en débarrasser, on n'a pour cela qu'à l'agiter avec du sulfocyanure mercureux; lorsque l'odeur sulfhydrique a complètement disparu, on aura, après décantation ou filtration, un acide très pur car le sulfocyanure mercureux est complètement insoluble dans l'eau.

Ce procédé permet d'avoir une solution renfermant 17 gr. 20 0/0 d'acide anhydre, sa densité est alors égale à 1.040. Elle est complètement incolore, d'odeur piquante assez forte, sa saveur est très acide. Au bout de quelques jours elle commence à se colorer en jaune, on remarque ensuite sur les parois du vase où elle est contenue la formation d'un dépôt jaune orangé, d'aspect amorphe, dont la coloration se fonce de plus en plus. Enfin, apparaissent plus tard des cristaux jaunes allongés; ce dépôt est formé en partie par de l'acide persulfocyanhydrique; nous avons donné plus haut la

formule qui représente cette transformation. Le dépôt amorphe ne s'observe pas constamment, souvent la décomposition est décelée par la formation seule des aiguilles. Cette décomposition a lieu aussi à l'abri de la lumière, mais alors elle est beaucoup plus lente.

On peut encore préparer une solution de concentration donnée en traitant le sulfocyanure de baryum par l'acide sulfurique ou le sulfocyanure d'ammonium ou de potassium par l'acide tartrique.

Acide sulfocyanhydrique anhydre. — Pour le préparer on suit toujours la méthode donnée par Wœhler : on introduit dans un tube de verre, de diamètre convenable, du sulfocyanure de mercure que l'on a au préalable bien desséché ; puis on y fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré également bien sec. Il n'est pas nécessaire de chauffer beaucoup ; la chaleur développée par la réaction élève rapidement la température, et le produit est condensé dans des vases convenablement refroidis. Il est prudent de ne pas opérer sur de trop grandes quantités : une explosion pourrait en être la conséquence. Pour le même motif, il est bon de modérer la chaleur. L'acide se condense sur les parois sous forme d'une huile incolore qui s'écoule dans le récipient, si on incline légèrement le tube. On peut substituer le gaz chlorydrique sec au gaz sulfhydrique.

Propriétés. — L'acide sulfocyanhydrique est un liquide incolore, qui cristallise à 12°,5, en prismes hexagonaux : généralement il est plus ou moins coloré en jaune. Les auteurs ne sont pas d'accord sur son point d'ébullition : il bout à 105°,9 d'après Vogel, à 85° d'après Artus. Son action sur le papier bleu de tournesol est très énergique. Son odeur est piquante, sa saveur très acide. Il est très volatil. On observe toujours après sa volatilisation un résidu jaune d'odeur très irritante, dont la composition est inconnue, très caustique, qui se produit aussi dans la décomposition des sulfocyanures. Sa solution, toxique selon les uns, ne l'est pas s'il faut s'en rapporter à des expériences plus récentes. Elle se conserve pendant longtemps, lorsqu'elle ne renferme pas plus de 5 0/0 d'acide.

En parlant de la préparation de ce corps, nous avons signalé le mode de décomposition que lui font subir la chaleur et les acides forts.

Ajoutons que les produits obtenus varient un peu avec la concentration des liqueurs et avec leur température. Si l'acide sulfurique employé renferme 5 vol. d'acide pour 4 vol. d'eau, on obtient l'oxisulfure de carbone dont la découverte a été faite par C. Than en 1868 : il est nécessaire de chauffer modérément.

$$C^2AzHS^2 + H^2O^2 = AzH^3 + C^2O^2S^2.$$

Il est intéressant de remarquer que l'acide cya-

nique éprouve un dédoublement analogue sous l'influence des corps hydratants :

$$C^2AzHO^2 + H^2O^2 = AzH^3 + C^2O^4,$$

cela confirme les rapports étroits que nous avons dit exister entre les deux acides.

Au lieu de le soumettre à l'action de l'eau, fait-on réagir sur lui l'hydrogène sulfuré ? on obtient alors du sulfure de carbone ; mais le sens de la réaction est le même :

$$C^2AzHS^2 + H^2S^2 = AzH^3 + C^2S^4.$$

Acide disulfocyanhydrique ($C^2Az^2H^2S^4$). — Cet acide s'obtient lorsqu'on traite le disulfocyanure de potassium par l'acide sulfurique étendu.

C'est une poudre jaune, amorphe, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et que la chaleur dédouble nettement en deux molécules d'acide sulfocyanhydrique.

Le disulfocyanure de potassium s'obtient lui-même, en soumettant l'acide persulfocyanhydrique à l'action d'une solution alcoolique de potasse. Cet acide, ne différant de l'acide disulfocyanhydrique que par deux équivalents de soufre en plus, se transforme en ce dernier acide, tandis que du sulfure de potassium prend naissance. (Fleischer.)

Acide persulfocyanhydrique. — On l'obtient facilement lorsqu'on mélange une solution de sul-

focyanure d'ammonium avec trois fois son volume d'acide sulfurique à 1,340 de densité.

Au bout de quelques heures, il se dépose des aiguilles jaunes qu'on recueille, qu'on lave à l'eau, et qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante. (Hermès.)

SULFOCYANURES MÉTALLIQUES. — Ces sels peuvent se diviser en 3 classes : 1° Les sulfocyanures simples, 2° Les sulfocyanures doubles, 3° Les sulfocyanures doubles comparables aux ferrocyanures et aux ferricyanures.

Sulfocyanures simples. — Leur formule générale est (C^2AzMS^2). La plupart sont solubles dans l'eau ; quelques-uns, tels que les sulfocyanures de plomb et de cuivre, y sont peu solubles ; ceux d'argent et de sous-oxide de mercure y sont complètement insolubles. L'alcool les dissout facilement, l'éther en dissout aussi un grand nombre. La solubilité de quelques-uns d'entre eux dans l'éther est même telle que ce véhicule les enlève à l'eau : tel est surtout le sulfocyanure ferrique.

En général leur stabilité est grande, à moins que la base ne soit faible ; le sulfocyanure de sesquioxide de fer, par exemple, se décompose assez facilement. La plupart cristallisent facilement ; plusieurs sont déliquescents.

Les acides étendus n'ont que peu ou point d'action sur les sulfocyanures des métaux proprement

dits; ils décomposent ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux.

L'acide nitrique, le chlore, le brôme, l'iode les attaquent avec formation de persulfocyanogène.

Le permanganate de potasse agit diversement selon qu'ils sont en solution acide ou alcaline : dans le premier cas, leur soufre seul est attaqué et transformé en acide sulfurique : il reste de l'acide cyanhydrique non attaqué. On conçoit que les choses se passent de la sorte, puisque le permanganate n'est pas décoloré par l'acide cyanhydrique en présence de l'acide sulfurique. Mais si la liqueur est alcaline, l'oxidation est plus profonde ; non-seulement le soufre est oxidé, mais l'acide cyanhydrique est transformé en acide cyanique (Pean de Saint-Gilles).

Les éthers haloïdes font la double décomposition avec les sulfocyanures métalliques en solution alcoolique : ainsi le sulfocyanure de potassium peut donner avec l'héther iodhydrique de l'iodure de potassium et de l'éther éthylsulfocyanhydrique.

Les sulfocyanures, que nous avons vu se former si facilement par l'action de la chaleur, ne résistent pas à une température élévée. Les produits de leur décomposition sont toujours à peu près les mêmes : de l'azote, du cyanogène, du sulfure de carbone et du soufre. Si on les calcine avec un métal, on obtient un mélange de cyanure et de sulfure.

Ils ont une grande tendance à former des sels doubles soit en se combinant entre eux, soit en se combinant avec les cyanures; ces composés s'obtiennent généralement par le simple mélange des solutions des deux sels; ils cristallisent pour la plupart et peuvent aisément être dédoublés en leurs composants.

Mais il est une autre classe de sulfocyanures composés qui présente une plus grande résistance aux agents, et qui peut être considérée comme analogue aux ferrocyanures et ferricyanures métalliqnes. Si leur stabilité est moins grande, leur mode de réaction est le même : tel est le sulfocyanoplatinate de plomb. Qu'on verse de l'acide sulfurique dans une solution de ce sel : en même temps qu'il se forme un précipité de sulfate de plomb, la liqueur prend une teinte rouge foncé, sa saveur est très acide ; elle dissout le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène et décompose les carbonates avec effervescence; évaporée dans le vide, elle abandonne des cristaux qui laissent par leur décomposition un résidu de sulfocyanure platineux.

Ces faits démontrent l'existence d'un acide sulfocyanoplanitique comparable aux acides ferro et ferricyanhydriques. On peut en dire autant des sulfocyanoplatinites.

Tous ces sels font la double décomposition à la manière des sels ordinaires ; les précipités qui se

forment ont des couleurs différentes selon la nature des bases qui les produisent ; mais le platine n'y est jamais échangé et mis immédiatement en évidence.

M. Rœsler a décrit aussi un grand nombre de sels doubles résultant de la combinaison du sulfocyanure de chrome avec d'autres sulfacyanures métalliques : ces sels se comportent comme les sulfocyanoplatinates; ainsi le sulfocyanure double de chrome et de potassium n'est altéré, même à l'ébullition, ni par les carbonates alcalins ni par le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'ammoniaque ne détruit la combinaison qu'après une ébullition prolongée, l'acide chlorhydrique agit de même.

Le sublimé y produit un précipité rouge volumineux de sulfocyanure double de chrome et de mercure; avec l'argent le précipité est brun, avec le plomb il est rose.

Si on met en suspension dans de l'eau les précipités ainsi obtenus et si on les traite par un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient après filtration un liquide acide d'un rouge de vin foncé dans lequel l'auteur admet l'existence d'un acide chromosulfocyanhydrique.

A l'état de liberté, cet acide est décomposé par les alcalis caustiques ou carbonatés avec précipitation de sesquioxide de chrome. Cette circonstance,

jointe à sa grande instabilité, tendrait à mettre en doute son existence.

M. Clèves a également décrit plusieurs combinaisons de sulfocyanure d'or avec d'autres sulfocyanures métalliques, combinaisons qu'il obtenait par le simple mélange des deux solutions. L'aurosulfocyanure de potassium se présente sous forme d'aiguilles solubles dans l'eau; les solutions métalliques y déterminent des précipités dans lesquels le métal étranger s'est substitué au potassium seulement. Des essais faits en vue de préparer un acide aurosulfocyanhydrique par la décomposition du sel potassique au moyen de l'acide hydrofluosilicique, n'ont pas donné de résultats bien certains.

Modes généraux de formation. — Les sulfocyanures peuvent s'obtenir par plusieurs procédés :

1° En fixant le soufre sur les cyanures métalliques, soit directement, soit au moyen d'un polysulfure alcalin. Ce procédé est très recommandé dans les laboratoires lorsqu'on veut déceler de petites quantités d'acide cyanhydrique à cause de la facilité avec laquelle se fait la réaction et de la coloration rouge intense que donne le produit en présence des sels ferriques. A cet effet on met dans une capsule en porcelaine quelques centimètres cubes de la liqueur à analyser, on y verse un peu de sulfhydrate d'ammoniaque fortement coloré, et on porte à l'ébullition que l'on maintient jusqu'à

ce que le sulfhydrate d'ammoniaque en excès soit complètement chassé, on filtre, et dans la liqueur filtrée on met une goutte ou deux de solution étendue de perchlorure de fer, il se développe instantanément une coloration rouge de sang foncé.

2° Par l'action du cyanogène sur un sulfure ou sur un bisulfure alcalin à une température élevée : il y a fixation directe des éléments et formation simultanée d'un cyanure.

$$2KS+2(C^2Az)=(KC^2)+KC^2AzS^2.$$

3° L'acide solfocyanhydrique se forme toujours dans les métamorphoses des composés qui dérivent à la fois du sulfure de carbone et de l'ammoniaque. C'est ainsi que lorsqu'on traite à chaud le sulfure de carbone par l'ammoniaque, on obtient à la fois du sulfhydrate d'ammoniaque et du sulfocyanure de la même base.

$$6^4S^4+4(AzH^3)=2(AzH^4S)+AzH^4 6^2AzS^2.$$

De même l'acide sulfocarbamique, qui s'altère si rapidement en solution aqueuse, donne constamment de l'acide sulfocyanhydrique comme produit de décomposition. Il en est de même de ses éthers, lorsqu'on les traite par la potasse.

4° Le thiocarbamate d'ammoniaque, qui résulte de la combinaison directe de l'oxisulfure de carbone et de l'ammoniaque, chauffé en tubes scellés à 100° pendant un temps suffisant, perd une mo-

lécule d'eau et engendre du sulfocyanure d'ammoniaque.

$$C_2O^4S^2(AzH^3)_2 - H^2O^2 = C^2AzHS^2AzH^3.$$

5° On sait que l'urée se forme par suite d'une simple modification moléculaire, lorsqu'on chauffe une solution de sulfocyanure d'ammoniaque : une réaction inverse donne naissance au même sel, lorsqu'on maintient en tube scellé à 140° une solution de sulfo-urée.

$$C^2H^4Az^2S_2 = C^2Az^4S_2.$$

6° L'ébullition longtemps soutenue d'un mélange de soufre, de ferrocyanure de potassium et de carbonate de potasse, au lieu d'un mélange d'hyposulfite de potasse et de ferrocyanure de potassium, donne naissance à du sulfure de fer et à du sulfocyanure de potassium. Avec le ferrocyanure, il y a en même temps formation de ferrocyanure à cause de la réduction du prussiate rouge.

On peut les préparer dans les laboratoires par la neutralisation de l'acide sulfocyanhydrique au moyen des oxydes métalliques ;

Par double décomposition entre le sulfocyanure de potassium ou d'ammonium et un sel de la base dont on veut avoir le sulfocyanure. Ici deux cas peuvent se présenter : ou bien le sulfocyanure cherché est insoluble; on n'a alors qu'à recueillir le dépôt, à le laver et le sécher : ou

bien le sulfocyanure est soluble ; c'est ce dernier cas qui est le plus fréquent. On met à profit, pour l'avoir pur, la propriété qu'ont les sulfocyanures, de se dissoudre dans l'alcool et dans l'éther : on chasse l'eau par évaporation et on reprend le mélange soit par l'alcool, soit par l'éther, selon les circonstances.

Nous ferons remarquer à ce sujet que la solution de plusieurs sulfocyanures maintenue en ébullition pendant un temps trop prolongé peut s'altérer plus ou moins: cela s'observe avec le sulfocyanure ferrique. Il est préférable alors de traiter directement la solution aqueuse par de l'éther pur qui ne s'empare que du sulfocyanure et permet de l'avoir dans un plus grand état de pureté.

M. W. Skey a préparé de la sorte plusieurs sulfocyanures: mais il n'a pu isoler le sulfocyanure de manganèse, qu'il considère comme insoluble dans l'éther. Cependant nous avons obtenu une liqueur éthérée d'une belle couleur rose en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le précipité brun qui se forme quand on traite le sulfocyanure de potassium par le permanganate de la même base, additionnant la liqueur acide de quelques gouttes d'une solution de sulfocyanure et agitant avec l'éther: le sulfhydrate d'ammoniaque y produit un précipité rose tout à fait analogue au sulfure de manganèse.

D'autre part, Nicklès a vu que la solution éthérée verte du chlorure manganique se colore en rose par le sulfocyanure de potassium.

M. Skey pense que cette solubilité dans l'éther permet de séparer le fer des terres alcalines, de l'alumine, des oxides de chrome ; le cobalt du nikel, l'or du platine.

Les sulfocyanures préparés dans l'industrie sont cenx d'ammoniaque et de potasse.

Préparation du sulfocyanure d'ammonium. — 1° On fait réagir sur l'acide cyanhydrique une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque très sulfuré ;

Ou bien encore on ajoute du soufre à une solution de cyanhydrate et de sulfhydrate d'ammonfaque. On chauffe le tout, le soufre disparaît en peu d'instants, et tout l'acide cyanhydrique s'est transformé en sulfocyanhydrate d'ammoniaque. On évapore, on reprend le résidu par l'alcool qui abandonne des cristaux de ce sel. Liebig conseille de prendre les proportions suivantes : on sature d'hydrogène sulfuré 60 grammes d'ammoniaque de 0,95 de densité; on mélange le produit avec 180 grammes de la même ammoniaque, on y ajoute 60 grammes de fleur de soufre, puis le produit distillé provenant de 180 grammes de ferrocyanure de potassium, 90 grammes d'acide sulfurique concentré et 40 grammes d'eau. On met ce mélange en digestion au bain-marie jusqu'à ce que le

soufre ne change plus d'aspect et que le liquide ait pris une couleur jaune; on porte à l'ébulition pour chasser tout le sulfhydrate, on filtre et on évapore à cristallisation.

2° Procédé de M. Gélis. Ce procédé consiste :

1° Dans la préparation d'une solution de sulfocarbonate de sulfure d'ammonium, contenant un excès d'ammoniaque caustique, ce qui facilite la réaction.

2° Dans la décomposition de cette dissolution par une température de 90° à 100°.

Préparation de la dissolution ammoniacale de sulfocarbonate de sulfure d'ammonium. — On l'obtient par l'action directe sur le sulfure de carbone d'un mélange d'une dissolution concentrée de sulfure d'ammonium et d'ammoniaque caustique.

Dans cette préparation, il se présente une difficulté : le sulfure de carbone et la dissolution concentrée de sulfure d'ammonium sont deux liquides de densités différentes et qui ne se mélangent pas à moins d'une agitation prolongée, difficile à réaliser industriellement. Le défaut de contact met obstacle à la combinaison, et elle exigerait un temps très long, ce qui rendrait le procédé impraticable, si M. Gélis n'avait eu recours à un artifice qui simplifie cette partie de l'opération.

Cet artifice consiste à ajouter au mélange des

liquides une petite quantité d'une huile quelconque, dans la proportion de 2 à 3 0/0 du poids de sulfure de carbone employé. Cette huile, rencontrant l'ammoniaque en excès, émulsionne le sulfure de carbone à l'aide d'une légère agitation et fait prendre le mélange en une gelée opaque, dans laquelle les substances réagissantes se trouvent également réparties. Dans ces conditions, l'opération est terminée au bout de quelques heures, ce que l'on reconnaît à ce que le mélange s'éclaircit.

Décomposition du sulfocarbonate. — Ce mélange est alors versé dans un alambic et distillé : 100 degrés au plus suffisent pour transformer le sulfocarbonate en sulfocyanure d'ammonium. Il se dégage en même temps des quantités considérables d'hydrogène sulfuré et de sulfure d'ammonium.

On obtient donc ainsi finalement : 1° un liquide incolore ne contenant que du sulfure d'ammonium et qui se trouve dans le vase où s'est opérée la réaction ; 2° les différents composés sulfurés indiqués plus haut qui, dégagés à l'état de vapeur, vont se condenser dans des récipients contenant de l'ammoniaque. On refait par conséquent à la fin de l'opération des dissolutions ammoniacales de sulfure d'ammonium, c'est-à-dire la même dissolution qu'on avait employée en commençant.

Dans ce mode de préparation il se forme d'abord par l'union du sulfure de carbone et du sulfure ammonique du dithiosulfocarbonate d'ammoniaque :

$$C^2S^4 + 2(AzH^4S) = C^2S^4(AzH^4S)^2.$$

Dans la seconde phase de l'opération, ce sel se dédouble en hydrogène sulfuré et en sulfocyanure.

$$C^2S^4(AzH^4S)^2 = C^2Az.AzH^4S^2 + 2(H^2S^2).$$

Propriétés. — Le sulfocyanure d'ammonium cristallise en tables anhydres, fusibles à 159°, solubles dans leur poids d'eau à la température ordinaire; ce sel est aussi très soluble dans l'alcool.

Lorsqu'on le chauffe vers 150°, il se transforme partiellement en sulfocarbamide; inversement, la sulfocarbamide se transforme vers la même température en sulfocyanure d'ammonium. Il semble donc s'établir un équilibre entre ces deux réactions.

A la distillation sèche, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, du sulfate de carbone et de l'ammoniaque : il reste du mélam qui finit lui-même par se convertir en hydromellon. (Liebig.)

La facilité avec laquelle le sulfocyanure d'ammonium dissout les sels d'argent insolubles, le fait employer comme fixatif en photographie.

Sulfocyanure de potassium. — On peut l'obtenir par plusieurs procédés :

1° On chauffe au rouge obscur, dans un creuset couvert, un mélange intime de 2 parties de ferrocyanure de potassium que l'on a préalablement desséché et de 1 partie de fleur de soufre, jusqu'à ce qu'il se développe de la masse fondue des bulles qui brûlent à l'air avec une flamme rouge. Le produit est dissous dans l'eau bouillante et additionné de carbonate de potasse pour précipiter le fer; le liquide filtré est évaporé à siccité. On traite le résidu par l'alcool, et on abandonne la solution à l'évaporation lente.

Si dans cette préparation on n'a pas atteint le rouge obscur, une partie du ferrocyanure n'est pas décomposée, et l'extrait aqueux donne du bleu de Prusse avec les sels ferriques.

Si, au contraire, on chauffe trop fort, une partie du sulfocyanure passe à l'état de mellonure :

$$9\,(CyKS^{2}) = C^{12}K^{3}Az^{9} + CKS^{\cdot} + 3\,(C^{2}S^{4}).$$

Par la dissolution du produit dans l'eau, on a :

$$C^{12}K^{3}Az^{9} + H^{2}O^{2} = KHO^{2} + C^{12}HK^{2}AzS^{9},$$

c'est-à-dire de la potasse caustique et du mellonure qui reste à l'état insoluble dans le traitement par l'alcool.

2° Pour la préparation d'un sel pur, Gmelin recommande de séparer par le filtre le précipité fer-

rugineux, de réduire le liquide par évaporation et de le mélanger ensuite avec de l'alcool à 36°. Celui-ci précipite alors le ferrocyanure de potassium non décomposé, ainsi que le carbonate de potasse employé en excès et d'autres impuretés ; le liquide filtré, abandonné ensuite au froid, dépose souvent des cristaux de mellonure de potassium : on filtre, on sépare l'alcool par distillation et l'on évapore à cristallisation.

3° Pour éviter l'emploi de l'alcool, M. Meillet neutralise par l'acide acétique le liquide filtré séparé du précipité ferrugineux, évapore et purifie par cristallisation le sulfocyanure obtenu.

4° Dans le but également d'éviter l'emploi de l'alcool, M. Dawson prépare le sulfocyanure de potassium en calcinant un mélange de 184 p. de ferrocyanure de potassium, 128 p. de soufre et 69 p. de carbonate de potasse pur. La calcination peut se faire dans une marmite en fonte munie de son couvercle.

La masse fondue et refroidie est dissoute dans de l'eau distillée ; du sulfure de fer se dépose ; et la dissolution obtenue, évaporée, fournit le sulfocyanure de potassium en beaux cristaux.

Ce procédé diffère du précédent en ce que le carbonate de potasse est ajouté immédiatement au mélange avant la fusion ; d'après l'auteur, cette modification permet de supprimer la dissolution dans l'alcool, car le produit obtenu est plus pur.

5° Henneberg opère de la même manière : seulement il maintient longtemps la masse fondue afin de détruire l'hyposulfite de potasse formé et neutralise la liqueur alcaline par l'acide sulfurique.

6° Au lieu d'employer du soufre, Frehde a recours à l'hyposulfite de potasse. Le produit brut est traité comme on l'a indiqué dans les procédés déjà cités.

7° Babcock préfère employer le cyanure de potassium. On prend 2 p. de cyanure de potassium et 1 p. de soufre réduit en petits fragments : on mélange bien et on fond le tout dans un vase en fer, jusqu'à ce que tout le cyanure soit entré en fusion et se soit entièrement mélangé avec le soufre fondu. On laisse alors refroidir à 90° environ, et on jette la masse encore chaude dans 3 fois son poids d'eau. Elle s'y dissout très rapidement. On laisse déposer les impuretés, et l'on a en dissolution une forte proportion de sulfocyanure de potassium rendu impur par la présence du sulfure, hyposulfite, cyanate et carbonate alcalins.

On se débarrasse de ces impuretés en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique étendu jusqu'à réaction légèrement acide. Le sulfocyanure n'est pas altéré, tandis que les autres sels le sont complètement avec formation de sulfate de potasse et élimination de leur acide. On évapore la liqueur au tiers de son volume et on y ajoute après

refroidissement son volume d'alcool à 90°. Presque tout le sulfate de potasse se dépose. On n'a plus qu'à décanter ou à filtrer la liqueur et à l'évaporer à siccité pour obtenir le produit suffisamment pur. Une deuxième cristallisation dans l'alcool le donne chimiquement pur.

7° Quelques années plus tard W. Skey essayait de rendre ce mode opératoire moins coûteux en supprimant l'emploi de l'alcool. Il opère directement par la voie humide. Pour cela il prend de la fleur de soufre, et afin qu'elle se combine facilement à la température ordinaire, il la fait bouillir seule avec de l'eau. Après refroidissement, on y ajoute le cyanure en proportion équivalente. Le mieux est de suspendre la fleur de soufre humide, contenue dans des sachets, dans la solution du cyanure. Après quelques jours, la combinaison est complète, et la pureté du sulfocyanure ne dépend que de celle du cyanure employé. Il faut, dans cette opération, empêcher l'accès de l'air ; en outre, le cyanure doit être exempt d'alcali caustique, sans quoi le produit serait mélangé de sulfure.

8° Gélis a décrit un procédé qui est le moins coûteux de tous. Il est basé sur la décomposition du dithiosulfocarbonate d'ammoniaque par le monosulfure de potassium.

$$2C^2S^4(AzH^4S)^2 + K^2S^2 = 2(C^2AzKS^2) + AzH^4SHS + 3(H^2S^2).$$

Le dithiosulfocarbonate brut est additionné de monosulfure de potassium et soummis à la distillation ; le sulfhydrate d'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré se dégagent et sont recueillis dans l'ammoniaque, tandis que le sulfocyanure de potassium reste dans l'appareil distillatoire.

9° Enfin on peut l'obtenir encore en introduisant peu à peu dans du sulfure de potassium fondu un mélange de sulfate d'ammoniaque, de charbon et de soufre.

On retrouve à l'état de sulfocyanure environ la moitié de l'azote du sel ammoniacal employé. Le reste est perdu.

Propriétés. — Ce sel se présente sous forme de prismes striés, semblables aux cristaux de sel de nitre.

Il est anhydre, très-déliquescent.

Fondu à l'abri de l'air, il supporte le rouge sombre sans se décomposer; mais quand on le calcine à l'air il donne du sulfate de potasse. Si le sel est humide, on obtient du sulfure avec dégagement de carbonate d'ammoniaque.

La solution aqueuse se décompose à la longue en émettant de l'ammoniaque : cette décomposition est activée par l'ébullition.

Le chlore ou l'acide nitrique concentré en agissant sur le sel en solution produisent un précipité orange de persulfocyanogène.

Une solution alcoolique d'iode n'est pas déco-

lorée par le sulfocyanure potassique, même à l'ébullition.

Le gaz chlorhydrique sec le décompose à la température de sa fusion avec dégagement d'acide cyanhydrique, de sulfure de carbone et sublimation de sel ammoniac.

Chauffé avec de l'argent, du fer, etc, il se dédouble nettement en cyanure alcalin et sulfure du métal employé. Gélis a mis à profit cette réaction pour la préparation industrielle du ferrocyanure de potassium.

Avec les iodures, bromures ou chlorures alcooliques il donne les vrais éthers sulfocyanhydriques.

Des caractères des sulfocyanures et de leur emploi dans l'analyse. — Les sulfocyanures alcalins jouissent de la propriété spéciale de rendre plus foncée la coloration des solutions salines dans lesquelles on les verse : c'est ainsi que la teinte rouge des sels de cobalt est considérablement avivée ; il en est de même pour les solutions d'urane, de chrome, et en général pour toutes celles qui sont colorées : dans ces réactions la nuance primitive n'est pas modifiée.

Quelques sulfocyanures sont insolubles dans l'eau, tels sont ceux d'argent et des sous-oxides de cuivre et de mercure.

Sauf quelques rares exceptions, les sulfocyanures solubles dans l'eau, le sont aussi dans

l'alcool ; quelques-uns le sont en outre dans l'éther : tel est notamment le sulfocyanure de sesquioxide de fer : c'est aussi celui chez lequel l'intensité de la coloration est portée à son plus haut degré, circonstance qui fait des sulfocyanures le réactif le plus sensible des sels de fer. Des traces extrêmement faibles de ce métal peuvent être décélées de la sorte dans des solutions où le prussiate jaune ne donnerait pas même trace de coloration. Mais si la dilution des liqueurs atteint une certaine limite, toute coloration disparaît. A ce moment il n'y existe plus de sulfocyanure de fer ; le sel a subi une véritable dissociation. Pour s'en convaincre il suffit d'agiter la solution avec un peu d'éther : ce dernier reste complètement incolore ; et cependant la solubilité du sulfocyanure de fer dans l'éther est telle que ce liquide l'enlève à l'eau, quelque faible que soit la proportion du sel, et se colore vivement. Mais si on évapore l'éther, on voit qu'il laisse un résidu très-faible lequel se colore en rouge foncé si on le touche avec une goutte d'une solution étendue de perchlorure de fer, ce qui démontre bien que le sel était dissocié, et que l'éther n'avait enlevé que l'acide sulfocyanhydrique.

L'addition de l'acide chlorhydrique ravive la teinte des solutions, lorsqu'elle est très faible. Cependant si on veut les traiter par l'éther, il

faut éviter qu'elles soient trop acides. Quelques gouttes d'acides versées dans l'éther suffisent pour le décolorer complètement. L'agitation avec l'eau fait reprendre à la couche éthérée sa coloration primitive ; on peut répéter plusieurs fois la même série d'opérations. A la fin l'acide sulfocyanhydrique finit par être complètement détruit.

Il est une autre cause qui altère beaucoup la coloration du sulfocyanure de fer : c'est la présence des sels étrangers.

L'influence des sels alcalins n'est sensible que s'ils sont en très-grand excès ; celle des bases alcalino-terreuses l'est davantage. Les métaux proprement dits agissent d'une manière plus énergique mais très variable. Une solution renfermant 0 gr. 005 de sulfocyanure de fer par 100$^{c.c.}$ d'eau est presque complètement décolorée par l'addition de 0 gr. 12 de sulfate de zinc. Avec le plomb la décoloration est moins grande. L'influence des sels de cuivre est très-énergique, moins cependant que celle des sels de mercure dont l'action pertubatrice est la plus grande. Les sels d'étain et d'antimoine sont sans action. Dans ces divers cas on peut faire reparaître la coloration en acidulant la liqueur avec de l'acide chlorhydrique : cela expliquerait peut-être l'apparente inertie des sels d'étain et d'antimoine.

Plusieurs corps empêchent complètement la coloration d'apparaître : tels sont les acides sul-

fureux, phosphoreux, arsénieux, arsénique et phosphorique, auxquels il faut joindre les acides tartrique et citrique. L'éther ne se colore pas, lorsqu'on l'agite avec ces solutions.

Application des sulfocyanures à l'analyse quantitative. — Jusqu'à ces dernières années leur emploi était très-limité. On ne s'en servait guère que pour doser le cuivre à l'état de sulfure, d'après le procédé de M. Rivot. Mohr avait bien remarqué, il est vrai, que le sulfocyanure de potassium pouvait être appliqué au dosage du fer au moyen d'une solution de protochlorure d'étain; mais l'idée n'était venue à personne d'en faire l'application, en sorte que leur usage était restreint au seul procédé de M. Rivot.

Ce procédé repose sur l'insolubilité du sulfocyanure cuivreux en présence de liqueurs qui ne sont pas trop fortement acides, et sur la transformation du sulfocyanure cuivreux en sulfure cuivreux lorsqu'on le calcine au rouge à l'abri de l'air.

Voici comment on opère : A la dissolution du sel de cuivre, qui doit autant que possible être exempte d'acide nitrique et de chlore libre, on ajoute de l'acide sulfureux ou hypophosphoreux en quantité suffisante pour qu'elle soit complètement incolore; on y verse alors une dissolution de sulfocyanure de potassium en très léger excès. Le cuivre se précipite à l'état de sulfocyanure blanc, dense, qui se ramasse avec facilité et se

prête bien aux lavages. Après l'avoir desséché, on le mélange avec les cendres du filtre et avec du soufre en poudre, on met le tout dans un petit creuset en porcelaine muni de son couvercle, et on chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène jusqu'à ce que le poids soit constant.

Ce procédé est excellent, mais les filtrations, les pesées, les lavages exigent un temps assez long. Nous avons essayé de faire disparaître ces inconvénients tout en conservant le principe du procédé. A cet effet nous avons pris comme corps réducteur le protochlorure d'étain, lequel réduit complètement à froid les sels de bioxide de cuivre lorsqu'on l'ajoute en excès. La réaction est la suivante :

$$2\,(CuCl) + SnCl = SnCl^2 + Cu^2Cl.$$

Ainsi, un équivalent de protochlorure d'étain se transforme en bichlorure aux dépens de deux équivalents de chlorure de cuivre qui sont ramenés à l'état de sous-chlorure. Supposons maintenant que la liqueur d'étain dont nous nous servons soit titrée et qu'au lieu d'employer la quantité rigoureusement nécessaire nous en ajoutions un excès; supposons également que le sel cuivreux ainsi formé soit éliminé par un procédé quelconque. Il est évident que si on prend de nouveau le titre du sel d'étain, ce titre ne sera plus le même, il aura varié d'une quantité proportionnelle à la quantité

d'oxide de cuivre qui aura été réduite, et comme nous savons qu'un équivalent de sel d'étain correspond à deux équivalents de sel de cuivre, il nous sera facile de déduire le poids de cuivre réduit du poids de bichlorure d'étain formé; ce dernier poids nous est donné par la différence qu'il y a entre le titre de la liqueur d'étain avant et après l'opération.

Quant au titrage de la solution de protochlorure d'étain, il se fait facilement à l'aide d'une solution de perchlorure de fer, le protochlorure d'étain le réduit aisément et le ramène à l'état de protochlorure. La réaction est la suivante :

$$Fe^2Cl^3 + SnCl = 2\,(FeCl) + SnCl^2.$$

Pour connaître la fin de l'opération, on a recours à la teinte rouge produite par la formation du sulfocyanure de fer. A cet effet on met dans un vase un volume déterminé, 20 cc., de la solution de protochlorure d'étain, on l'additionne de quelques gouttes d'une solution à 1/10 de sulfocyanure de potassium et on y verse goutte à goutte et en agitant continuellement la solution titrée de perchlorure de fer à l'aide d'une burette de Mohr ou de Gay-Lussac. Chaque goutte détermine dans le liquide l'apparition de la couleur rouge, indice de la formation du sulfocyanure de fer, mais elle disparaît immédiatement tant que le protochlorure d'étain n'est pas oxidé intégralement, à ce moment

elle persiste. L'opération est terminée. Il ne reste plus qu'à lire sur la burette le nombre de divisions que l'on a employées pour connaître l'état de concentration de la solution d'étain.

Quant à l'élimination du sel cuivreux, elle a lieu, comme dans le procédé de M. Rivot, en le précipitant à l'état de sulfocyanure.

Voici la manière d'opérer: on prend 50 centigrammes de la substance à analyser (sel, minerai ou alliage). Si elle est soluble dans l'eau, on la dissout dans 20$^{c.c.}$ de ce liquide : puis on mêle cette solution à 20$^{c.c.}$ d'une solution de sel d'étain renfermant 30 grammes de sel par litre et qu'on a titrée d'abord avec le perchlorure de fer par le procédé indiqué plus haut. Le mélange, d'abord coloré en bleu, ne tarde pas à devenir complétement incolore : on peut favoriser la réaction à l'aide d'une douce chaleur : dans ce cas on se sert d'un matras : si on opère à froid, on peut se servir d'un flacon de quare onces, à large ouverture et bouché à l'émeri. Dans tous les cas, lorsque la réduction du sel de cuivre est complète, ce que l'on reconnaît quand le mélange a perdu toute trace de coloration, on y verse en une fois 60$^{c.c.}$ d'une solution de sulfocyanure de potassium à 1/50. Le sulfocyanure cuivreux se dépose immédiatement sous forme d'un précipité blanc : on agite la liqueur pour bien ramasser le dépôt, puis on abandonne le tout au repos. après avoir bouché avec soin le

matras ou le flacon. Quand le liquide s'est complètement éclairci et qu'il ne tient en suspension aucune parcelle de sulfocyanure cuivreux, on en prélève 50$^{c.c.}$ à l'aide d'une pipette graduée, et, au moyen de la solution titrée de perchlorure de fer, on détermine la quantité de protoxide d'étain qui a disparu. Le sulfocyanure de potassium, qui s'y trouve en excès, indique la fin de l'opération. Connaissant le poids de l'oxyde d'étain formé, on calcule aisément le poids de l'oxyde de cuivre réduit : c'est le poids qui se trouve dans un gramme de la substance soumise à l'essai.

Si, pour dissoudre la matière, on est forcé d'employer l'acide nitrique, il faut, une fois l'attaque faite, chasser avec soin cet acide au moyen de l'acide sulfurique.

La solution d'étain étant très oxidable, il faut avoir soin de tenir les flacons où elle est renfermée exactement bouchés. Il est prudent aussi d'en vérifier le titre de temps en temps.

La présence des métaux étrangers n'a ici aucune influence pour deux raisons : d'abord, à cause de l'acidité de la liqueur, et ensuite à cause de l'excès de sulfocyanure alcalin, circonstances qui rendent l'indice de la fin de l'opération beaucoup plus sensible, ainsi que nous l'avons déjà dit.

Il semble que ce dosage pourrait être fait avec plus de rapidité, en versant la solution de perchlorure de fer dans le mélange où l'on vient de

précipiter le cuivre à l'état de sulfocyanure, sans s'inquiéter de sa présence. Cela est impossible, parce que le sulfocyanure cuivreux finit par s'oxider aux dépens du sel de fer, et la liqueur ne tarde pas à reprendre une teinte bleue.

Le sulfocyanure de potassium doit être en léger excès ; mais cet excès ne doit pas être trop grand, à cause de la propriété qu'a le sulfocyanure alcalin de dissoudre le sufolcyanure cuivreux.

Dosage de l'argent. — La grande insolubilité du sulfocyanure d'argent nous avait fait penser qu'on pouvait le précipiter sous cette forme dans l'analyse ; et comme l'apparition de la couleur rouge du sulfocyanure de fer est un indice très sensible de la fin de la réaction, nous avions basé là-dessus un mode de dosage qui a sur celui de Mohr les deux avantages suivants : 1° le sulfocyanure d'argent est plus insoluble que le chromate; 2° on peut opérer en liqueurs légèrement acides.

Nous avons eu l'honneur d'exposer ce procédé devant la *Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques* au mois de juillet 1872.

Voici en quoi consiste le procédé.

On dissout 1 gramme de la matière à essayer dans de l'acide nitrique, on évapore, on reprend par l'eau et on complète le volume de 100 centimètres cubes. On verse dans cette solution une goutte ou deux d'une solution à 1/10 d'azotate de peroxide de fer, de manière que le liquide ne soit

pas teinté en jaune ou le soit d'une manière presque imperceptible. Cela fait, on y verse, en agitant le vase à précipité continuellement, une solution de sulfocyanure de potassium telle qu'une division de la burette chlorométrique qui sert à la verser corresponde à 1 milligramme d'argent pur. L'opération est terminée quand la coloration rouge est persistante.

Pour titrer la solution de sulfocyanure de potassium, nous nous servions d'une liqueur renfermant 1 gramme d'argent pur par 100 centimètres cubes.

La sensibilité de la réaction qui sert de témoin étant très grande, nous avions pensé que le dosage pouvait être fait avec une approximation encore plus grande ; qu'ici, comme dans le procédé de Gay-Lussac, on pouvait se servir de liqueurs décimes ; ce qui faisait dire au secrétaire de la société dans son rapport annuel que notre procédé permettait de doser l'argent à un dixième de milligramme près. Des essais que nous avions faits ne nous avaient pas paru assez concluants ; en outre notre attention s'était portée sur les altérations que peut subir la liqueur titrante : en sorte que notre procédé avait été surtout présenté comme procédé de laboratoire pouvant être substitué avec avantage au procédé de Mohr.

Les motifs qui nous faisaient hésiter sur l'avantage de l'emploi des liqueurs décimes sont basés

sur les causes qui hâtent la décoloration, à savoir la dilution des liqueurs et la présence des sels sels étrangers.

Tant que la solution de sulfocyanure n'est pas trop étendue, ces inconvénients sont moins appréciables, parceque l'action des métaux étrangers est contrebalancée par celle du sulfocyanure alcalin. Mais si la solution de ce dernier sel est très diluée, il n'en est plus ainsi : les deux causes perturbatrices s'ajoutent l'une à l'autre, de telle sorte que pour rendre sensible l'apparition de la teinte rouge, on est obligé de verser un excès de liqueur titrante.

Il y aurait peut-être un moyen de parer à cette difficulté : ce serait d'ajouter une plus grande quantité de solution d'azotate de peroxide de fer : mais si cette addition teint le mélange en jaune même très faible, elle rend l'opérateur indécis sur le moment où l'opération est terminée ; car, il ne faut pas l'oublier, on opère ici sur des quantités extrêmement petites, les premières teintes sont peu nettes, et ce défaut de netteté est encore accru par la formation d'un précipité blanc extrêmement divisé et comme laiteux. Le fait de la dissociation du sulfocyanure de fer impose la nécessité de ramener les liqueurs au même volume et d'employer toujours les mêmes quantités de sel de fer.

Les recherches que nous avions entreprises sur la solution de sulfocyanure de potassium avaient

pour objet de déterminer les altérations qu'elle peut subir sous l'influence des agents extérieurs, tels que la chaleur et la lumière ; et de voir si, soustraite à leur action, elle n'éprouve pas à la longue de décomposition spontanée, et en même temps d'en déterminer l'étendue. Ces recherches étaient longues et délicates ; en outre des circonstances indépendantes de notre volonté nous avaient obligé de les interrompre pendant assez longtemps. C'est pendant cet intervalle que le mémoire de M. Volhard parut et qu'un extrait en fut publié dans le *Bulletin de la Société chimique* au mois de juin 1874.

Le procédé de M. Volhard est basé sur le même principe que le nôtre ; le signe indicateur de la fin de l'opération est le même : la seule différence consiste en ce qu'il se sert de sulfate de peroxide de fer au lieu d'azotate.

Une pareille similitude dans les deux procédés n'a rien qui doive surprendre : tout procédé dans lequel on dose l'argent par précipitation est fatalement calqué sur celui de Gay-Lussac.

En rappelant la communication que nous avons faite en 1872, nous n'avons pas eu l'intention de diminuer le mérite de M. Volhard. La connaissance de notre procédé ne s'était pas étendue au-delà de l'enceinte où nous avions eu l'honneur de l'exposer ; la seule publicité qu'il avait reçue avait été d'être mentionné dans le

Compte-rendu annuel des séances de la société d'émulation lequel est inséré dans le *Répertoire de pharmacie.*

Nous avons seulement tenu à dire aujourd'hui les expériences que nous avions faites à cette époque, tout en reconnaissant qu'elles n'avaient pu arriver à la connaissance du chimiste allemand, d'autant plus que ce travail rentrait naturellement dans le cadre de notre sujet.

Qu'il nous soit permis, en terminant ce travail, de remercier M. le professeur Jungfleisch de l'obligeance avec laquelle il a bien voulu donner les renseignements que nous lui avons demandés.

VU :

Le Directeur de l'École supérieure de Pharmacie,

CHATIN.



VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

GRÉARD.

Paris, impr. F. Pichon. — A. Cotillon & Cie, 87, rue des Feuillantines, à 24, rue Soufflot.